

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-219910

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月10日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 L 21/205

H 0 1 L 21/205

33/00

33/00

C

H 0 1 S 3/18

H 0 1 S 3/18

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平10-132831

(22) 出願日 平成10年(1998) 5月15日

(31) 優先権主張番号 特願平9-324997

(32) 優先日 平 9 (1997) 11月26日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000226057

日亜化学工業株式会社

徳島県阿南市上中町岡491番地100

(72) 発明者 清久 裕之

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化

学工業株式会社内

(72) 発明者 中村 修二

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化

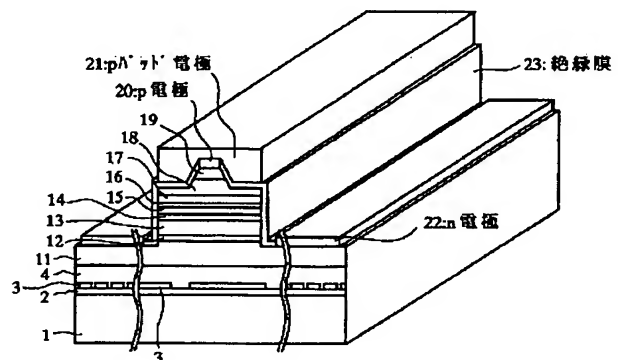
学工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 窒化物半導体の成長方法及び窒化物半導体素子

(57) 【要約】

【目的】 基板となり得るような結晶欠陥の少ない窒化物半導体の成長方法を提供すると共に、信頼性に優れた窒化物半導体素子を提供する。

【構成】 異種基板の上に成長された第1の窒化物半導体層と、その第1の窒化物半導体層の表面に部分的に形成された保護膜とからなる下地層を加熱し、その下地層に窒素源のガスと、3族源のガスとをモル比 (V/III 比) 2000以下に調整して成長する。成長した窒化物半導体層は従来のように三角形状とはならず、基板水平面に対してほぼ垂直な方向で成長するため、結晶欠陥が基板に対してほぼ水平方向に伸びるので、表出する結晶欠陥の少ない窒化物半導体を成長できる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 窒化物半導体と異なる材料よりなる異種基板の上に成長された第1の窒化物半導体層と、その第1の窒化物半導体層の表面に部分的に形成され、表面に窒化物半導体が成長しにくい性質を有する保護膜とからなる下地層を加熱し、その下地層の表面に窒素源のガスと、3族源のガスとを同時に供給して、前記保護膜及び下地層の上に、連続した第2の窒化物半導体層を成長させる窒化物半導体の成長方法において、前記3族源のガスに対する窒素源のガスのモル比（窒素源/3族源）を2000以下に調整することを特徴とする窒化物半導体の成長方法。

【請求項2】 窒化物半導体と異なる材料よりなる異種基板の上に成長された第1の窒化物半導体層と、その第1の窒化物半導体層の上に部分的に形成され、表面に窒化物半導体が成長しにくい性質を有する保護膜とからなる下地層の上に、下地層に接近した側に結晶欠陥が多い領域と、下地層より離れた側に結晶欠陥が少ない領域とを有する第2の窒化物半導体層を有し、その第2の窒化物半導体層の上に活性層を含む複数の窒化物半導体層が成長されてなることを特徴とする窒化物半導体素子。

【請求項3】 前記下地層が残されて、その第2の窒化物半導体層の厚さが1 μ m以上～50 μ m以下の範囲にあることを特徴とする請求項2に記載の窒化物半導体素子。

【請求項4】 前記下地層が残されて、第2の窒化物半導体層の上に成長され、かつn型不純物がドーパされた窒化物半導体よりなるn側コンタクト層にn電極が形成されてなることを特徴とする請求項2または3に記載の窒化物半導体素子。

【請求項5】 前記下地層が残されて、結晶欠陥が多い領域側の第2の窒化物半導体層にn電極が形成されてなることを特徴とする請求項2または3に記載の窒化物半導体素子。

【請求項6】 前記下地層が除去されて、その第2の窒化物半導体層の厚さが50 μ m以上であることを特徴とする請求項2に記載の窒化物半導体素子。

【請求項7】 前記下地層が除去されて、結晶欠陥が多い領域側の第2の窒化物半導体層にn電極が形成されてなることを特徴とする請求項2に記載の窒化物半導体素子。

【請求項8】 前記第2の窒化物半導体層にn型不純物がドーパされていることを特徴とする請求項2乃至7の内のいずれか1項に記載の窒化物半導体素子。

【請求項9】 前記第2の窒化物半導体層は請求項1に記載の方法により成長されたものであることを特徴とする請求項2乃至8の内のいずれか1項に記載の窒化物半導体素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は基板となり得るような結晶欠陥の少ない窒化物半導体（ $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ 、 $0 \leq x$ 、 $0 \leq y$ 、 $x+y \leq 1$ ）の成長方法と、発光ダイオード（LED）、レーザダイオード（LD）、太陽電池、光センサー等の発光素子、受光素子、あるいはトランジスタ、パワーデバイス等の電子デバイスに使用される窒化物半導体素子に関する。

【0002】

【従来の技術】青色LED、純緑色LEDの材料と知られている窒化物半導体は、サファイア基板上に格子不整合の状態 で成長されている。格子不整合で半導体材料を成長させると、半導体中に結晶欠陥が発生し、その結晶欠陥が半導体デバイスの寿命に大きく影響することは知られている。窒化物半導体の場合、結晶欠陥として非常に多い貫通転位がある。しかし、窒化物半導体LED素子の場合、その貫通転位が例えば $10^{10}/\text{cm}^2$ 以上と多いにも関わらず、その寿命にはほとんど影響しない。これは窒化物半導体は他の半導体材料と異なり、非常に劣化に強いことを示している。

【0003】一方、窒化物半導体レーザ素子では、LEDと同様にサファイア基板上に成長されるが、サファイアの上に例えばLEDと同じようにバッファ層を介して素子構造となる窒化物半導体を積層すると結晶欠陥はLEDと同じである。しかし、レーザ素子の場合、LEDに比較して電流密度が1～2桁も大きいので、結晶欠陥がLEDと異なり直接寿命に影響する傾向にある。レーザ素子のような極微小な領域に電流を集中させるデバイスでは、半導体中の結晶欠陥を少なくすることが非常に重要である。

【0004】そこで、例えばサファイアのような窒化物半導体と異なる材料よりなる基板の上に、窒化物半導体基板となるような結晶欠陥の少ない窒化物半導体を成長させる試みが、最近盛んに行われるようになった（例えば、Proceedings of The Second International Conference on Nitride Semiconductors-ICNS'97 予稿集, October 27-31, 1997, P492-493、同じくICNS'97 予稿集, October 27-31, 1997, P500-501）。これらの技術は、サファイア基板上に、従来の結晶欠陥が非常に多いGaN層を薄く成長させ、その上に SiO_2 よりなる保護膜を部分的に形成し、その保護膜の上からハライド気相成長法（HVPE）、有機金属気相成長法（MOVPE）等の気相成長法により、再度GaN層を横方向に成長させる技術である。この方法は窒化物半導体を保護膜上で横方向に成長させることから、一般にラテラルオーバークロウズ（lateral over growth: LOG）と呼ばれている。

【0005】また、我々はLOGにより作製した窒化物半導体基板の上に、活性層を含む窒化物半導体レーザ素子を作製して、世界で初めて室温での連続発振1万時間以上を達成したことを発表した（ICNS'97 予稿集, October 27-31, 1997, P444-446）。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】従来の窒化物半導体の成長方法によると、確かに異種基板上に直接成長させた窒化物半導体よりも、結晶欠陥の数は減少する。これはLOGによって、結晶欠陥を部分的に集中させられることによる。この方法では、保護膜の上部に結晶欠陥を集中させて、窓部に結晶欠陥の少ない領域を作製することができる。即ち、意図的に結晶欠陥を偏在させることができる。

【0007】しかしながら、従来の成長方法では、未だ窒化物半導体表面に現れている結晶欠陥の数は多く未だ十分満足できるものではなかった。また窒化物半導体素子についても、結晶欠陥が未だ偏在するため、信頼性も十分とは言えない。そのため一枚のウェーハからレーザ素子を多数作製しても、満足できる寿命を有しているものはわずかしが得られない。寿命に優れた素子を作製するためには、窒化物半導体表面に現れた結晶欠陥の数をさらに減少させる必要がある。従って、本発明はこのような事情を鑑みてなされたものであって、その目的とするところは、基板となり得るような結晶欠陥の少ない窒化物半導体の成長方法を提供すると共に、主として信頼性に優れた窒化物半導体素子を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の窒化物半導体の成長方法は、窒化物半導体と異なる材料よりなる異種基板の上に成長された第1の窒化物半導体層と、その第1の窒化物半導体層の表面に部分的に形成され、表面に窒化物半導体が成長しにくい性質を有する保護膜とからなる下地層を加熱し、その下地層の表面に窒素源のガスと、3族源のガスとを同時に供給して、前記保護膜及び下地層の上に、連続した第2の窒化物半導体層を成長させる窒化物半導体基板の成長方法において、前記3族源のガスに対する窒素源のガスのモル比（窒素源/3族源：以下、V/III比という。）を2000以下に調整することを特徴とする。好ましいモル比としては1800以下、さらに望ましくは1500以下に調整する。下限は化学量論比以上であれば特に限定するものではないが、望ましくは10以上、さらに好ましくは30以上、最も好ましくは50以上に調整する。本発明において、窒素源のガスとは、アンモニア、ヒドラジン等の水素化合物ガスが相当し、Ga源のガスとしては有機金属気相成長法であれば、TMG（トリメチルガリウム）、TEG（トリエチルガリウム）等の有機Gaガス、HVPEでは、HClのようなIII族源と反応するハロゲン化水素ガス、若しくはハロゲン化水素ガスと反応したハロゲン化ガリウム（特にGaCl₃）等がGa源のガスに相当する。

【0009】本発明の窒化物半導体素子は、窒化物半導体と異なる材料よりなる異種基板の上に成長された第1の窒化物半導体層と、その第1の窒化物半導体層の上に

部分的に形成され、表面に窒化物半導体が成長しにくい性質を有する保護膜とからなる下地層の上に、下地層に接近した側に結晶欠陥が多い領域と、下地層より離れた側に結晶欠陥が少ない領域とを有する第2の窒化物半導体層を有し、その第2の窒化物半導体層の上に活性層を含む複数の窒化物半導体層が成長されてなることを特徴とする。

【0010】前記下地層が残されて素子構造とされる場合、その第2の窒化物半導体層の厚さが1 μ m以上～50 μ m以下の範囲にあることを特徴とする。第2の窒化物半導体層の厚さは好ましくは3 μ m～40 μ m、さらに好ましくは5 μ m～20 μ mの範囲に調整する。下地層には窒化物半導体と格子定数、及び熱膨張係数が異なる異種基板を有している。そのため下地層の上に成長された窒化物半導体には常に歪みが係っている。この歪みは成長後のウェーハを反らせたり、窒化物半導体基板を割ってしまったりする。そこで、窒化物半導体基板の厚さを前記範囲に調整することにより、ウェーハの反りを少なくして、第2の窒化物半導体層が割れるのを少なくすることができる。また第2の窒化物半導体層の厚さが1 μ mよりも薄いと、保護膜上に第2の窒化物半導体層が十分に成長せず、結晶欠陥が未だに多く、基板となるような層ができにくい。

【0011】また前記下地層が残されて素子構造とされる場合、第2の窒化物半導体層の上に成長されn型不純物がドーパされた窒化物半導体よりなるn側コンタクト層にn電極が形成されてなることを特徴とする。n型不純物としてはSi、Geを好ましく用いる。この第2の窒化物半導体層をアンドープGa₂Nとして結晶性を良くすると、抵抗率が高くなるため、その上にn型不純物がドーパした窒化物半導体、好ましくはSiドーパGa₂N層をコンタクト層とすると、結晶欠陥の転位を少なくして、信頼性に高い素子が得られる。

【0012】また前記下地層が残されて素子構造とされる場合、結晶欠陥が多い領域側の第2の窒化物半導体層にn電極が形成されてなることを特徴とする。窒化物半導体では結晶欠陥が多いものは、結晶欠陥が少ないものよりもキャリア濃度が大きくなる傾向にある。従って、第2の窒化物半導体層の結晶欠陥の多い領域は自然とn⁺となっており、このn⁺の方にn電極を設けると、閾値、V_f（順方向電圧）が低下しやすい。

【0013】一方、前記下地層が除去されて素子構造とされる場合、第2の窒化物半導体層の厚さが50 μ m以上であることを特徴とする。これは50 μ m以上の膜厚であると、結晶欠陥の少ない領域がさらに多くなって、その上に活性層を含む窒化物半導体を成長させると、非常に結晶欠陥の少ない素子構造が形成できることによる。

【0014】また、下地層が除去される場合、結晶欠陥が多い領域の第2の窒化物半導体層にn電極が形成され

てなることを特徴とする。下地層は例えばエッチング、研磨等の手法により窒化物半導体基板と分離できる。下地層が除去された第2の窒化物半導体層はその裏面が露出するが、n電極とp電極とを設けて最終的な素子とする場合、n電極をその裏面全体に形成して、活性層を含む窒化物半導体層側に設けられるp電極と、前記n電極とが対向した状態とする。第2の窒化物半導体層が同一組成で結晶欠陥の少ない低キャリア濃度領域と、結晶欠陥の多い高キャリア濃度領域とを有しているので、この高キャリア濃度領域にn電極を設けることにより、効率のよい素子を作製することができる。

【0015】第2の窒化物半導体層は基本的にはアンドープの状態であるのが結晶欠陥が最も少なく、かつ移動度が大きく、キャリア濃度が小さいものが得られる傾向にあるが、キャリア濃度を高めるために、n型不純物をドーピングして成長させてもよい。特に、下地層を除去して、その第2の窒化物半導体層の表面に電極を形成する場合、第2の窒化物半導体層にはSi、Ge等のn型不純物をドーピングしてキャリア濃度を、例えば $1 \times 10^{17} / \text{cm}^2 \sim 5 \times 10^{19} / \text{cm}^2$ に調整することが望ましい。

【0016】なお本発明の素子の第2の窒化物半導体層は前記請求項1または2の成長方法によって、成長されることが最も望ましいが、本発明の素子では、第2の窒化物半導体層の結晶欠陥の多い領域と、少ない領域とが窒化物半導体積層方向に対してほぼ同じ方向にあれば、その成長方法は特に限定されない。

【0017】

【発明の実施の形態】図1～図4は本発明の成長方法による第2の窒化物半導体層の結晶構造を示す模式的な断面図であり、一方、図5～図7は窒素源ガスの供給量が少ない従来の成長方法による窒化物半導体層の結晶構造を示す模式的な断面図である。これらの図において、

1、1'は例えばサファイアよりなる異種基板、2、2'は異種基板上に成長されて、結晶欠陥が層内ほぼ均一にある第1の窒化物半導体層、3、3'は窒化物半導体が表面に成長しにくい性質を有する例えば SiO_2 よりなる保護膜、4、4'は基板となるような第2の窒化物半導体層を示している。以下、これらの図を元に本発明の窒化物半導体の成長方法の作用を従来の方法と比較しながら説明する。図1～図7において示す細線は窒化物半導体の結晶欠陥を模式的に示している。

【0018】異種基板1の上に成長した第1の窒化物半導体層2は、その層内においてほぼ均一に結晶欠陥を有している。そして、その第1の窒化物半導体層2の表面に部分的（例えばストライプ状）に保護膜3を形成する。この異種基板1、第1の窒化物半導体層2及び保護膜3を有する下地層を例えば $900^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$ に加熱して、その下地層の表面に基板となるような連続した第2の窒化物半導体層4を成長させる。

【0019】本発明の方法では3族源のガスに対する窒

素源のガスのモル比（V/III比）を2000以下に調整する。このようにV/III比を小さくすることにより、図1に示すように窓部（保護膜が形成されていない部分）から成長した第2の窒化物半導体4が、保護膜3の上においてほぼ垂直な方向、若しくは逆台形に近い形状で成長する。第1の窒化物半導体層2に発生している結晶欠陥は、第2の窒化物半導体層4にも伸びてくるが、第2の窒化物半導体4をほぼ垂直な方向で成長させると、図1に示すように保護膜上部において、結晶欠陥が横方向（端面方向）に伸びる傾向にある。なお、この図では保護膜の面積と、窓部の面積とをほぼ同じとしているが、本発明の成長方法では保護膜の面積を窓部の面積よりも大きくする方が、結晶欠陥がより少ない第2の窒化物半導体層が得られる。

【0020】さらに成長を続けると、保護膜3の上において、窒化物半導体は上方向にも成長するが、横方向にも成長する（LOG）。本発明の方法によると、第2の窒化物半導体4の端面が、異種基板水平面に対してほぼ垂直に成長するので、図2に示すように第2の窒化物半導体4は、保護膜に近い側よりも、保護膜から離れた側で先に繋がるか、若しくは端面同士がほぼ同時に繋がる傾向にある。ここで重要なことは、第2の窒化物半導体層に発生している結晶欠陥は、横方向に伸びているため、第2の窒化物半導体層表面に現れにくいということである。

【0021】さらに成長を続けると、第2の窒化物半導体層4は上に向かっても成長するが、図3に示すように、保護膜の真上にある空隙部を埋めるために横方向、若しくは下方向に成長する。そしてその成長に従うように、第2の窒化物半導体層4の結晶欠陥は、保護膜3の方向を向いて成長するか若しくは、真横に広がる傾向にある。

【0022】従って、成長後の第2の窒化物半導体層4は、図4に示すように第2の窒化物半導体層の結晶欠陥が、第2の窒化物半導体の成長方向に合わせて、横方向にのみ伸びて、表面にまで繋がって貫通転位とならないため、表面に現れてくるものは非常に少なくなるのである。さらに厚膜で成長させると結晶欠陥が成長中に止まるものもある。このため、下地層の上に第2の窒化物半導体層を厚膜で成長していくに従って結晶欠陥は少なくなる傾向にあり、例えば第2の窒化物半導体層を $30 \mu\text{m}$ 以上で成長させると、表面に現れる結晶欠陥が非常に少ない第2の窒化物半導体層が得られ、特に現実的なGaN基板として作用する。

【0023】このように第2の窒化物半導体を成長することにより、下地層に接近した側に結晶欠陥が多い領域と、下地層より離れた側に結晶欠陥の少ない領域を有する第2の窒化物半導体層を成長できる。本発明の成長方法によると、例えば表面に現れる結晶欠陥の数は、断面TEMで観察すると、 1×10^8 個/ cm^2 以下、さらには

1×10^6 個/cm²以下にすることができる。

【0024】一方、図5～図7に示す従来のV/III比が2000より大きい成長方法では、最初の成長で、図5に示すように窓部から成長した第2の窒化物半導体層4'は、その窓部において三角形状(屋根状)に成長する。第2の窒化物半導体層4'が三角形状に成長すると、第1の窒化物半導体層2'から第2の窒化物半導体層4'に伸びる結晶欠陥は、その三角形状の辺部(屋根部)に向かう。

【0025】さらに成長を続けると、第2の窒化物半導体層4'は横方向に成長して、三角形の底辺である保護膜の表面において先に繋がる。さらに成長を続けると、屋根部に向かう結晶欠陥は上方向にも伸びてくる。

【0026】そのため従来の成長方法による第2の窒化物半導体層4'の結晶欠陥は、図7に示すように、保護膜上部で繋がり第2の窒化物半導体層の表面に貫通転位となって現れる。従って、第2の窒化物半導体層の表面には結晶欠陥の多い領域と少ない領域とが偏在するようになる。

【0027】本発明の成長方法において、第2の窒化物半導体を基板に対して垂直、若しくは逆台形に成長させるためには、窒素源のガスと、3族源のガスとのモル比を調整することは非常に重要であり、その比(窒素源/3族源)を2000よりも多くすると、第2の窒化物半導体が従来のように三角形状に成長するため、結晶欠陥の少ない第2の窒化物半導体層を得ることが難しい傾向にある。

【0028】

【実施例】【実施例1】図8は本発明の一実施例に係るレーザ素子の形状を示す模式的な斜視図であり、リッジストライプに垂直な方向で切断した際の断面も同時に示している。以下、この図を基に実施例1について説明する。

【0029】2インチφ、C面を主面とするサファイアよりなる異種基板1をMOVPE反応容器内にセットし、温度を500℃にして、キャリアガスに水素、反応ガスにTMG(トリメチルガリウム($\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$: TMG)及びアンモニア(NH_3)を用い、GaNよりなるバッファ層(図示せず)を200オングストロームの膜厚で成長させる。バッファ層成長後、温度を1050℃にして、同じくGaNよりなる第1の窒化物半導体層2を5μmの膜厚で成長させる。第1の窒化物半導体層2はAl混晶比X値が0.5以下の $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 \leq x \leq 0.5$)を成長させることが望ましい。0.5を超えると、結晶欠陥というよりも結晶自体にクラックが入りやすくなってしまうため、結晶成長自体が困難になる傾向にある。また膜厚はバッファ層よりも厚い膜厚で成長させて、10μm以下の膜厚に調整することが望ましい。基板はサファイアその他、SiC、ZnO、スピネル、GaAs等、窒化物半導体を成長させるために知ら

れている、窒化物半導体と異なる材料よりなる基板を用いることができる。

【0030】第1の窒化物半導体層2成長後、ウェーハを反応容器から取り出し、この第1の窒化物半導体層2の表面に、ストライプ状のフォトマスクを形成し、CVD装置によりストライプ幅10μm、ストライプ間隔(窓部)2μmの SiO_2 よりなる保護膜3を1μmの膜厚で形成する。保護膜の形状としてはストライプ状、ドット状、碁盤目状等どのような形状でも良いが、窓部よりも保護膜の面積を大きくする方が、結晶欠陥の少ない第2の窒化物半導体層3が成長しやすい。保護膜の材料としては、例えば酸化ケイ素(SiO_x)、窒化ケイ素(Si_xN_y)、酸化チタン(TiO_x)、酸化ジルコニウム(ZrO_x)等の酸化物、窒化物、またこれらの多層膜の他、1200℃以上の融点を有する金属等を用いることができる。これらの保護膜材料は、窒化物半導体の成長温度600℃～1100℃の温度にも耐え、その表面に窒化物半導体が成長しないか、若しくは成長しにくい性質を有している。

【0031】(第2の窒化物半導体層4)保護膜3形成後、ウェーハを再度MOVPEの反応容器内にセットし、温度を1050℃にして、アンモニアを0.27mol/min、TMGを225μmol/min(V/III比=1200)でアンドープGaNよりなる第2の窒化物半導体層4を30μmの膜厚で成長させる。成長後、第2の窒化物半導体層を断面TEMにより観察すると、第1の窒化物半導体層の界面からおおよそ5μm程度までの領域は結晶欠陥の数が多く(10^8 個/cm²以上)、5μmよりも上の領域では結晶欠陥が少なく(10^6 個/cm²以下)、十分に窒化物半導体基板として使用できるものであった。また成長後の表面は、保護膜上部にはほとんど結晶欠陥が見られず、窓部上部(ストライプ中央部)にはやや結晶欠陥が表出する傾向があるが、従来の方法(V/III比が2000より大)に比べて結晶欠陥の数は2桁以上少ない。

【0032】第2の窒化物半導体層はハライド気相成長法(HVPE)を用いて成長させることができるが、このようにMOVPE法により成長させることもできる。第2の窒化物半導体層はIn、Alを含まないGaNを成長させることが最も好ましく、成長時のガスとしては、TMGの他、トリエチルガリウム($\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$: TEG)等の有機ガリウム化合物を用い、窒素源はアンモニア、若しくはヒドラジンを用いることが最も望ましい。また、この第2の窒化物半導体層にSi、Ge等のn型不純物をドーピングしてキャリア濃度を適当な範囲に調整してもよい。特に異種基板、第1の窒化物半導体層、保護膜を除去する場合には、この第2の窒化物半導体層にn型不純物をドーピングすることが望ましい。

【0033】(n側バッファ層11=兼n側コンタクト層)次に、アンモニアとTMG、不純物ガスとしてシラ

ンガスを、第2の窒化物半導体層4の上にSiを $3 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ ドープしたGa_{0.95}Nよりなるn側バッファ層11を5 μm の膜厚で成長させる。このバッファ層は、図8のような構造の発光素子を作製した場合にはn電極を形成するためのコンタクト層としても作用する。また異種基板、及び保護膜を除去して、第2の窒化物半導体層に電極を設ける場合には、省略することもできる。このn側バッファ層は高温で成長させるバッファ層であり、例えばサファイア、SiC、スピネルのように窒化物半導体と異なる材料よりなる基板の上に、900℃以下の低温において、Ga_{0.95}N、Al_{0.05}N等を、0.5 μm 以下の膜厚で直接成長させるバッファ層とは区別される。

【0034】(クラック防止層12)次に、TMG、TMI(トリメチルインジウム)、アンモニアを用い、温度を800℃にしてIn_{0.05}Ga_{0.95}Nよりなるクラック防止層12を0.15 μm の膜厚で成長させる。クラック防止層は少なくともインジウムを含む窒化物半導体、好ましくはIn_xGa_{1-x}N(0<x<0.5)を0.5 μm 以下の膜厚で成長させることにより、その上に成長させるAlを含む窒化物半導体にクラックが入るのを防ぐことができる。

【0035】(n側クラッド層13=超格子層)続いて、1050℃でTMA、TMG、アンモニア、シランガスを、Siを $1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ ドープしたn型Al_{0.2}Ga_{0.8}Nよりなる第1の層を25オングストロームの膜厚で成長させ、続いてシランガス、TMAを止め、アンドープのGa_{0.95}Nよりなる第2の層を25オングストロームの膜厚で成長させる。そして第1層+第2層+第1層+第2層+...というように超格子層を構成し、総膜厚0.8 μm の超格子よりなるn側クラッド層12を成長させる。バンドギャップエネルギーが異なる窒化物半導体を積層した超格子を作製した場合、不純物はいずれか一方の層に多くドープして、いわゆる変調ドープを行うと閾値が低下しやすい傾向にある。

【0036】(n側光ガイド層14)続いて、シランガスを止め、1050℃でアンドープGa_{0.95}Nよりなるn側光ガイド層14を0.1 μm の膜厚で成長させる。このn側光ガイド層は、活性層の光ガイド層として作用し、Ga_{0.95}N、InGa_{0.95}Nを成長させることが望ましく、通常100オングストローム～5 μm 、さらに好ましくは200オングストローム～1 μm の膜厚で成長させることが望ましい。またこの層をアンドープの超格子層とすることもできる。超格子層とする場合には超格子を構成するバンドギャップエネルギーの大きい方の窒化物半導体層のバンドギャップエネルギーは活性層の井戸層よりも大きく、n側クラッド層のAl_{0.2}Ga_{0.8}Nよりも小さくする。

【0037】(活性層15)次に、TMG、TMI、アンモニアを用い活性層14を成長させる。活性層は温度

を800℃に保持して、アンドープIn_{0.2}Ga_{0.8}Nよりなる井戸層を40オングストロームの膜厚で成長させる。次にTMIのモル比を変化させるのみで同一温度で、アンドープIn_{0.05}Ga_{0.95}Nよりなる障壁層を100オングストロームの膜厚で成長させる。井戸層と障壁層とを順に積層し、最後に障壁層で終わり、総膜厚440オングストロームの多重量子井戸構造(MQW)の活性層を成長させる。活性層は本実施例のようにアンドープでもよいし、またn型不純物及び/又はp型不純物をドープしても良い。不純物は井戸層、障壁層両方にドープしても良く、いずれか一方にドープしてもよい。

【0038】(p側キャップ層16)次に、温度を1050℃に上げ、TMG、TMA、アンモニア、Cp2Mg(シクロペンタジエニルマグネシウム)を用い、p側光ガイド層17よりもバンドギャップエネルギーが大きい、Mgを $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ ドープしたp型Al_{0.3}Ga_{0.7}Nよりなるp側キャップ層16を300オングストロームの膜厚で成長させる。このp型キャップ層16は0.1 μm 以下の膜厚で形成することにより素子の出力が向上する傾向にある。膜厚の下限は特に限定しないが、10オングストローム以上の膜厚で形成することが望ましい。

【0039】(p側光ガイド層17)続いてCp2Mg、TMAを止め、1050℃で、バンドギャップエネルギーがp側キャップ層16よりも小さい、アンドープGa_{0.95}Nよりなるp側光ガイド層17を0.1 μm の膜厚で成長させる。この層は、活性層の光ガイド層として作用し、n型光ガイド層14と同じくGa_{0.95}N、InGa_{0.95}Nで成長させることが望ましい。なお、このp側光ガイド層をアンドープの窒化物半導体、若しくはp型不純物をドープした窒化物半導体よりなる超格子層とすることもできる。超格子層とする場合にはバンドギャップエネルギーの大きな方の窒化物半導体層のバンドギャップエネルギーは、活性層の井戸層より大きく、p側クラッド層のAl_{0.2}Ga_{0.8}Nよりも小さくすることが望ましい。

【0040】(p側クラッド層18)続いて、1050℃でMgを $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ ドープしたp型Al_{0.2}Ga_{0.8}Nよりなる第3の層を25オングストロームの膜厚で成長させ、続いてTMAのみを止め、アンドープGa_{0.95}Nよりなる第4の層を25オングストロームの膜厚で成長させ、総膜厚0.8 μm の超格子層よりなるp側クラッド層18を成長させる。この層もn側クラッド層13と同じくバンドギャップエネルギーが異なる窒化物半導体を積層した超格子を作製した場合、不純物はいずれか一方の層に多くドープして、いわゆる変調ドープを行うと閾値が低下しやすい傾向にある。

【0041】(p側コンタクト層19)最後に、1050℃で、p側クラッド層18の上に、Mgを $2 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ ドープしたp型Ga_{0.95}Nよりなるp側コンタクト層18を150オングストロームの膜厚で成長させる。p

側コンタクト層19はp型の $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ ($0 \leq x, 0 \leq y, x+y \leq 1$)で構成することができ、好ましくはMgをドーパしたGa_{0.99}Nとすれば、p電極21と最も好ましいオーミック接触が得られる。またp型 $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ を含む超格子構造のp側クラッド層17に接して、バンドギャップエネルギーの小さい窒化物半導体をp側コンタクト層として、その膜厚を500オングストローム以下と薄くしているために、実質的にp側コンタクト層18のキャリア濃度が高くなりp電極と好ましいオーミックが得られて、素子の閾値電流、電圧が低下する。

【0042】以上のようにして窒化物半導体を成長させたウェーハを反応容器内において、窒素雰囲気中700℃でアニーリングを行い、p型不純物をドーパした層をさらに低抵抗化させる。

【0043】アニーリング後、ウェーハを反応容器から取り出し、図7に示すように、RIE装置により最上層のp側コンタクト層18と、p側クラッド層17とをエッチングして、4μmのストライプ幅を有するリッジ形状とする。重要なことはリッジストライプを形成する場合、図8に示すようにリッジストライプ位置を結晶欠陥がやや現れ易い傾向を有するストライプ状の窓部中央部を避ける位置とする。このように結晶欠陥がほとんどない位置にストライプを形成すると、結晶欠陥が活性層まで伸びてこなくなる傾向にあるため、素子の長寿命とすることができ、信頼性が向上する。

【0044】次にリッジ表面にマスクを形成し、RIEにてエッチングを行い、n側バッファ層11の表面を露出させる。露出させたこのn側バッファ層11はn電極23を形成するためのコンタクト層としても作用する。なお図8ではn側バッファ層11をコンタクト層としているが、第2の窒化物半導体層4の結晶欠陥の多い領域までエッチングを行い、その第2の窒化物半導体層4をコンタクト層とすることもできる。

【0045】次にp側コンタクト層19のリッジ最表面にNiとAuよりなるp電極20をストライプ状に形成する。p側コンタクト層と好ましいオーミックが得られるp電極20の材料としては、例えばNi、Pt、Pd、Co、Ni/Au、Pt/Au、Pd/Au等を挙げることができる。

【0046】一方、TiとAlよりなるn電極22を先ほど露出させたn側バッファ層11の表面にストライプ状に形成する。n側バッファ層11、またはGa_{0.99}N基板10と好ましいオーミックが得られるn電極22の材料としてはAl、Ti、W、Cu、Zn、Sn、In等の金属若しくは合金が好ましい。

【0047】次に、図1に示すようにp電極20と、n電極22との間に露出した窒化物半導体層の表面にSiO₂よりなる絶縁膜23を形成し、この絶縁膜23を介してp電極20と電氣的に接続したpパッド電極21を

形成する。このpパッド電極21は実質的なp電極21の表面積を広げて、p電極側をワイヤーボンディング、ダイボンディングできるようにしている。

【0048】以上のようにして、n電極とp電極とを形成したウェーハを研磨装置に移送し、ダイヤモンド研磨剤を用いて、窒化物半導体を形成していない側のサファイア基板をラッピングし、サファイア基板の厚さを70μmとする。ラッピング後、さらに細かい研磨剤で1μmポリシングして基板表面を鏡面状とし、Au/Snで全面をメタライズする。

【0049】その後、Au/Sn側をスクライブして、ストライプ状の電極に垂直な方向でバー状に劈開し、劈開面に共振器を作製する。共振器面にSiO₂とTiO₂よりなる誘電体多層膜を形成し、最後にp電極に平行な方向で、バーを切断してレーザチップとした。次にチップをフェースアップ（基板とヒートシンクとが対向した状態）でヒートシンクに設置し、それぞれの電極をワイヤーボンディングして、室温でレーザ発振を試みたところ、室温において、閾値電流密度2.0kA/cm²、閾値電圧4.0Vで、発振波長405nmの連続発振が確認され、1万時間以上の寿命を示した。さらに同一ウェーハから、500個のレーザ素子を実験的に抽出し、レーザ素子の寿命を測定したところ70%以上が1万時間以上の寿命を示した。

【0050】〔比較例〕実施例1において、第2の窒化物半導体層4を成長させる際、アンモニアを0.36mol/min、TMGを162μmol/min（V/III比=2222）としてアンドープGa_{0.99}Nよりなる第2の窒化物半導体層4を30μmの膜厚で成長させ、リッジストライプを任意の位置に形成する他は、同様にしてレーザ素子を得たところ、500個の内1万時間以上を達成したものは5%以下であった。

【0051】〔実施例2〕実施例1において、第2の窒化物半導体を成長させる際、その膜厚を10μmとする他は同様にしてレーザ素子を作製したところ、第2の窒化物半導体層の表面に現れる結晶欠陥の数は実施例1に比較して1桁ほど多い傾向にあり、500個の内、1万時間以上の寿命を達成したものは、50%以上であった。

【0052】〔実施例3〕図9は本発明の他の実施例に係るレーザ素子の構造を示す模式断面図であり、図8と同一符号は同一箇所を示している。以下この図を基に実施例2について説明する。

【0053】実施例1において第2の窒化物半導体層4を成長させる際に、アンモニアを0.27mol/min、TMGを150μmol/min（V/III比=1800）とし、さらにシランガスを加えてSiドーパGa_{0.99}Nよりなる第2の窒化物半導体層を30μmの膜厚で成長させる。この第2の窒化物半導体層4、第1の窒化物半導体層2界面からおおよそ5μm程度までの領域は結晶欠陥の

数が多く、 $5\mu\text{m}$ よりも上の領域では結晶欠陥が少なく(10^7 個/ cm^2 以下)、十分に窒化物半導体基板として使用できるものであった。

【0054】後は実施例1と同様にして活性層を含む窒化物半導体を積層した後、図9に示すように、エッチングにより第2の窒化物半導体層の上からおよそ $6\mu\text{m}$ 程度をエッチングにより除去して、結晶欠陥の多い領域の第2の窒化物半導体層4の表面を露出させ、その面にn電極22を形成してレーザ素子とする。このレーザ素子も実施例1と同様に低閾値で連続発振し、1万時間以上の寿命を達成したものは500個の内では50%以上であった。

【0055】[実施例4] 実施例1において、第2の窒化物半導体層4を成長させる際に、アンモニアを $0.27\text{mol}/\text{min}$ 、TMGを $180\mu\text{mol}/\text{min}$ (V/III比=1500)とする他は、実施例1と同様にしてレーザ素子を作製したところ、同じく低閾値で連続発振し、実施例1とほぼ同等の個数でレーザ素子が得られた。

【0056】[実施例5] 実施例1において、第2の窒化物半導体層4を成長させる際に、TMGのみの流量を多くして、V/III比を800とする他は、実施例1と同様にしてレーザ素子を作製したところ、同じく低閾値で連続発振し、実施例1とほぼ同等の個数でレーザ素子が得られた。

【0057】[実施例6] 実施例1において、第2の窒化物半導体層4を成長させる際に、アンモニアを $0.15\text{mol}/\text{min}$ 、TMGを $5\text{mmol}/\text{min}$ (V/III比=30)とする他は、実施例1と同様にしてレーザ素子を作製したところ、同じく低閾値で連続発振し、1万時間以上の寿命を示したものは500個の内では30%以上であった。

【0058】[実施例7] 実施例1において、第2の窒化物半導体層4を成長させる際に、Siをドーピングして膜厚を $90\mu\text{m}$ の膜厚で成長させる。後は実施例1と同様にしてその第2の窒化物半導体層の上に活性層を含む窒化物半導体層を成長させる。成長後、反応容器からウェーハを取り出したところ、サファイアと第2の窒化物半導体層との熱膨張係数差の関係で、ウェーハが皿のように反っていた。そこで、このウェーハの異種基板側を研磨して、異種基板1、第1の窒化物半導体層2、及び保護膜3を除去する。この異種基板の除去によってウェーハはほぼ平面が得られるようになった。

【0059】次に、実施例1と同様にしてp側クラッド層18から上をリッジ形状とし、p電極20及びpパッド電極21を形成する。但し、リジストライプの位置は保護膜が除去されているので、窓部に一致させることは困難である。一方保護膜が除去されて露出された結晶欠陥が多い側の第2の窒化物半導体層表面のほぼ全面にTi/Alよりなるn電極を設け、p電極とn電極とが対向した状態のレーザ素子とする。

【0060】同様に、このレーザ素子も低閾値で室温で連続発振し、1万時間以上の寿命を示したものは500個の内では70%以上であった。

【0061】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の窒化物半導体の成長方法によると、一ヶ所に結晶欠陥が集中しないで、表面に現れた結晶欠陥が非常に少ない窒化物半導体素子を実現できる。そのため、結晶欠陥が第2の窒化物半導体層全体に渡って少なくできるため、レーザ素子を作製した場合において、信頼性の高い素子が従来よりも高い歩留まりで得られるようになる。また、本発明の素子では表面に現れた結晶欠陥が少ない第2の窒化物半導体層の上に活性層を含む窒化物半導体層を積層しているので、非常に信頼性の高い素子を実現できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の成長方法において得られる窒化物半導体層の結晶構造を模式的に示す断面図。

【図2】 本発明の成長方法において得られる窒化物半導体層の結晶構造を模式的に示す断面図。

【図3】 本発明の成長方法において得られる窒化物半導体層の結晶構造を模式的に示す断面図。

【図4】 本発明の成長方法において得られる窒化物半導体層の結晶構造を模式的に示す断面図。

【図5】 従来の成長方法において得られる窒化物半導体層の結晶構造を模式的に示す断面図。

【図6】 従来の成長方法において得られる窒化物半導体層の結晶構造を模式的に示す断面図。

【図7】 従来の成長方法において得られる窒化物半導体層の結晶構造を模式的に示す断面図。

【図8】 本発明の一実施例に係るレーザ素子の構造を示す模式的な斜視図。

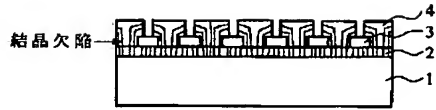
【図9】 本発明の他の実施例に係るレーザ素子の構造を示す模式的な斜視図。

【符号の説明】

- 1・・・異種基板
- 2・・・第1の窒化物半導体層
- 3・・・保護膜
- 4・・・第2の窒化物半導体層
- 11・・・n側バッファ層
- 12・・・クラック防止層
- 13・・・n側クラッド層
- 14・・・n側光ガイド層
- 15・・・活性層
- 16・・・p側キャップ層
- 17・・・p側光ガイド層
- 18・・・p側クラッド層
- 19・・・p側コンタクト層
- 20・・・p電極
- 21・・・pパッド電極
- 22・・・n電極

23...絶縁膜

【図1】



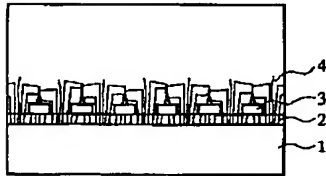
【図2】



【図3】



【図4】



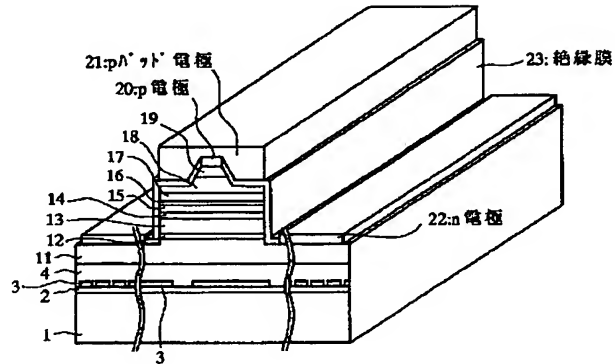
【図5】



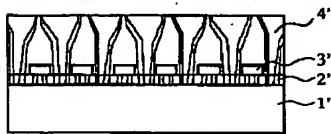
【図6】



【図8】



【図7】



【図9】

